

25

⑤

Int. Cl. 2:

**C 23 C 7/00**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 23 C 17/00

C 23 F 17/00

C 22 C 19/00

C 04 B 35/80

B 32 B 15/04

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DT 26 13 588 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 13 588**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 13 588.6

⑬

Anmeldetag:

30. 3. 76

⑭

Offenlegungstag:

21. 10. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

11. 4. 75 USA 567091

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer von Leitungsrohren

⑦①

Anmelder:

Eutectic Corp., Flushing, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Bartels, H.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.; Held, M., Dr.-Ing.;  
Wolff, M., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart u. 8000 München

⑦②

Erfinder:

Jaeger, Frederick T., Rosemere, Quebec (Kanada)

**DT 26 13 588 A 1**

2613588

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. Wolff  
H. Bartels  
Dipl.-Chem. Dr. Brandes  
Dr.-Ing. Held  
Dipl.-Phys. Wolff

8 München 22, Thierschstraße 8

Tel. (089) 293297  
Telex 0523325 (patwo d)  
Telegrammadresse:  
wolffpatent, münchen  
Postscheckkonto Stuttgart 7211  
(BLZ 60010070)  
Deutsche Bank AG, 14/28630  
(BLZ 60070070)  
Bürozeit: 8-12 Uhr, 13-16.30 Uhr  
außer samstags

29. März 1976  
25/93  
Reg.Nr. 124 965

EUTECTIC CORPORATION, 40-40 172nd Street, Flushing, New York 11358  
2-2 5 17

---

Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer von Leitungsrohren

---

609843/1209

ORIGINAL INSPECTED

## Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer von Leitungsrohren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer von Leitungsrohren von Heizkesseln, Kochern, Wärmeaustauschern, Kühlsystemen und dergleichen durch Aufbringen einer äußeren Schutzschicht, welche durch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung von Wärme, Abrieb und Erosionen gekennzeichnet ist.

Es ist allgemein bekannt, daß Kessel- und Kocherrohre bzw. Rohrsysteme auf Grund von Korrosions- und Erosionsproblemen, die in Hochtemperaturkesseln und Hochtemperaturkochern auftreten, eine vergleichsweise kurze Lebensdauer haben. Die hohen Kessel- bzw. Kochertemperaturen bewirken gemeinsam mit strömenden heißen Gasen, die die verschiedensten Teilchen, wie beispielsweise Ruß und andere einen Abrieb und erosionsbewirkende Stoffe mit sich führen, einen verstärkten Abrieb oder Verschleiß der Rohrwände. So ist bekannt, daß oftmals komplette Röhrenstapel oder Röhrenpanelen oftmals innerhalb von wenigen Monaten durch neue Röhren ersetzt werden müssen.

Einem besonderen Verschleiß unterliegen beispielsweise die Rohre und Rohrsysteme, die in Form sogenannter "skirts" bei der Stahlerzeugung eingesetzt werden, und zwar bei dem als Bessemer- oder Thomas-Verfahren bekannt gewordenen Stahlherstellungsverfahren. Diese sogenannten "skirts" bestehen aus einer Reihe von Kesselrohren, die stumpf verschweißt sind und kalt zu entsprechenden Rohrschlangen verformt werden. Die Form wird dabei durch mehrere Stahlschellen oder Stahlstützen, die außen an die Schlange angeschweißt sind, aufrechterhalten. Derartige Schlangen weisen Kupplungen auf, so daß Dampf durch die Schlange bzw. das Schlängensystem gepumpt werden kann.

Bei der Erzeugung einer Charge aus aufgeschmolzenem Stahl nach dem Bessemer- oder Thomas-Verfahren (auch als Sauerstoffverfahren bezeichnet) wird Sauerstoff in das Metallbad eines Konverters unter einer Haube oder einem Abzug geblasen, um Verunreinigungen

609843/1209

zu oxidieren, die von der Schlacke aufgenommen werden. Das Verfahren verläuft außerordentlich stürmisch, wobei geschmolzene Schlacke und Metall innerhalb der Haube oder des Abzuges bei Temperaturen von 1650°C und darüber verspritzt werden. Die "skirts" werden dabei als Kühlschlangen zwischen der Haube oder dem Abzug und dem Konverter verwendet und Heizzyklen und der Einwirkung des eingeblasenen Sauerstoffes unterworfen. Durch die Kühlschlangen wird dabei Dampf gepumpt, um sie zu kühlen, bei Zirkulationstemperaturen von unterhalb 371°C. Da die Rohrschlangen direkt dem Heizzyklus unterworfen werden, unterliegen diese einem beträchtlichen Verschleiß, und zwar auf Grund mindestens einer der folgenden Ursachen: (1) einem Abrieb, bewirkt durch Schlacke und Metallteilchen, die gegen die Rohre geblasen werden; (2) einer Korrosion, die durch die abwechselnden oxidierenden und reduzierenden Atmosphären bewirkt wird; (3) einem Verschleiß durch Lösung, bedingt durch aufgeschmolzene Schlacke, die auf die Oberflächen der Rohre gespritzt wird; (4) einer Erosion auf Grund hoch turbulenter Gasströme während des Einblasens des Sauerstoffs und (5) Spannungen, welche ein Abblättern von oxidischen Krusten und Schuppen auf Grund von Expansionen und Kontraktionen der Rohre während der Aufheizzyklen bewirken.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren anzugeben, durch das die Lebensdauer von Leitungsrohren und Leitungssystemen von Heizkesseln, Kochern, Wärmeaustauschern, Kühlsystemen und dergleichen, die starken äußeren Beanspruchungen unterliegen, wesentlich verbessert werden kann und durch das diese Rohre eine stark verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosionen, Erosionen, Abrieb und einem sonstigen Verschleiß erlangen.

Der Erfindung lag die Erkenntnis zugrunde, daß sich die gestellte Aufgabe in unerwarteter Weise dadurch lösen läßt, daß man auf den Rohren Schutzschichten aus ganz bestimmten Legierungen erzeugt, die auf den Rohren ohne Poren- oder Lunkerbildung erzeugt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer von Leitungsrohren von Heizkesseln, Kochern, Wärmeaustauschern, Kühlsystemen und dergleichen durch Aufbringen einer äußeren Schutzschicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf die Leitungsrohre einen Überzug aus einem Material aufträgt, das besteht (a) zu 10 bis 70 Gew.-% aus einem hitzebeständigen Carbid des Wolframs, Siliciums, Vanadins, Titans, Bors, Chroms oder Molybdäns, einem hitzebeständigen Borid des Chroms, Wolframs, Molybdäns, Tantals oder Vanadins, einem hitzebeständigen Silizid des Bors, Molybdäns oder Columbiums oder einem hitzebeständigen Nitrid des Siliciums, Bors oder Titans, das in (b) 90 bis 30 Gew.-% einer Matrix bestehend aus einer Legierung auf Nickel-, Nickel-Kupfer-, Eisen- oder Kobaltbasis, die 0,5 bis 6 Gew.-% Silicium und/oder 0,5 bis 5,0 Gew.-% Bor enthält, dispergiert ist und daß man den Überzug auf den Leitungsrohren unter Ausbildung einer Schutzschicht zusammenschmilzt.

Die Zeichnungen dienen der näheren Erläuterung der Erfindung. Im einzelnen sind dargestellt in:

- Fig. 1 und 2 Beispiele für Kesselrohre, die nach dem Verfahren der Erfindung beschichtet werden können;  
Fig. 3 eine Photomikrographie bei 200facher Vergrößerung, aus der sich der Aufbau einer nach dem Verfahren der Erfindung erzeugten Schutzschicht ergibt;  
Fig. 4 und 5 Verfahren zur Beschichtung von sogenannten Paneelen von Leitungsrohren, die über Längsrippen miteinander verschweißt sind und  
Fig. 6 eine aus einem Düsenbrenner bestehende Beschichtungsvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung.

Im folgenden sollen zunächst die Materialien näher beschrieben werden, mit denen sich Schutzschichten guter Verschleiß- und Abriebfestigkeiten, guter Schlagwiderstandsfestigkeiten und dergleichen unter Hochtemperaturbedingungen erzeugen lassen.

Das zur Erzeugung der Schichten verwendete Material besteht aus einem heterogenen Pulver, das zu 10 bis 70 Gew.-% aus einer hitzebeständigen Komponente und zu 90 bis 30 Gew.-% aus einer Legierungsmatrix besteht. Als besonders vorteilhaft haben sich heterogene Pulver erwiesen, die zu 40 bis 60 Gew.-% aus einer pulverförmigen hitzebeständigen oder feuerfesten Komponente und zu 60 bis 40 Gew.-% aus der Legierungsmatrix bestehen.

Die die Matrix bildende Legierung kann beispielsweise bestehen aus NiCrSiB-, NiSiB-, NiCuB- und CoCrW-Legierungssystemen, wie beispielsweise den folgenden Systemen:

<u>Element</u>	<u>Gew.-%</u>			
	<u>NiCrSiB</u>	<u>NiSiB</u>	<u>NiCuB</u>	<u>CoCrWB</u>
C	0,5/1,10	0,01/0,1	0,2 Max.	0,6/3,0
Si	3,0/6,0	2,0/5,0	2,0/6,0	0,3/2,0
B	3,0/4,0	1,0/3,0	0,5/2,0	3,0 Max.
Cr	6,0/17,0	-	1,0 Max.	20,0/35,0
W	-	-	-	4,0/14,0
Fe	5,0 Max.	2,0 Max.	1,5 Max.	3,0 Max.
Ni	Rest	Rest	Rest	5,0 Max.
Co	-	-	-	Rest
Cu	-	-	20,0/40,0	-

Die Legierungen sind dabei derart beschaffen, daß sie Schmelzpunkte bis zu etwa 1371°C aufweisen. Es hat sich gezeigt, daß zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung die verschiedensten Legierungen auf Nickel-, Nickel-Kupfer-, Eisen- und Kobaltbasis geeignet sind, die mindestens eines der Elemente Silicium und Bor enthalten, und zwar das Silicium in einer Konzentration von 0,5 bis 6 Gew.-% und das Bor in einer Konzentration von 0,5 bis 5 Gew.-%, und die dabei vorzugsweise Schmelzpunkte bis etwa 1371°C aufweisen.

Die hitzebeständige oder feuerfeste harte Komponente kann dabei aus einem oder mehreren der angegebenen Carbide, Nitride, Boride und/oder Silicide bestehen.

609843/1209

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird als hitzebeständige Komponente Wolframcarbid verwendet.

Ein Beispiel für eine besonders vorteilhafte Beschichtungsmasse ist eine solche, die zu etwa 50 Gew.-% aus einer NiCrSiB-Legierungsmatrix und zu etwa 50 Gew.-% aus Wolframcarbid besteht.

Gemäß einer weiteren, besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht die Beschichtungsmasse zu etwa 60 Gew.-% aus der Metallmatrix und zu etwa 40 Gew.-% aus Wolframcarbid.

Die Beschichtungsmasse kann verschiedenen bekannten Verfahren auf die Oberfläche der Rohre aufgebracht werden, die ein Aufschmelzen oder Zusammenschmelzen der Beschichtungsmasse auf die Rohre entsprechend den Konturen der Rohroberfläche ermöglichen. Es hat sich gezeigt, daß eine nicht zusammengeschmolzene oder nicht zusammengesinterte (non-fused) Überzugsschicht mit Poren nicht zu der erwünschten Verlängerung der Lebensdauer der Rohre führt.

Die Erzeugung der Schutzschichten kann beispielsweise nach einem zweistufigen Verfahren erfolgen, und zwar durch sogenannte Flammenbeschichtung und nachfolgendes Zusammenschmelzen der aufgetragenen Beschichtungsmasse oder aber in einem einstufigen Verfahren, bei dem gleichzeitig ein Aufsprühen oder Auftragen der Beschichtungsmasse und ein Zusammenschmelzen oder Zusammensintern der Beschichtungsmasse erfolgt.

Wie bereits dargelegt, kann die Beschichtungsmasse in Form einer heterogenen Mischung aus einem entsprechenden Legierungspulver und Teilchen der hitzebeständigen Komponente bestehen. In vorteilhafter Weise weisen die Teilchen des Legierungspulvers eine Maschengröße von weniger als 125 Maschen (minus 125 Mikron) bis etwa 400 Maschen (etwa 40 Mikron) auf. Die Teilchen der hitzebeständigen Komponente weisen in vorteilhafter Weise eine Größe von etwa 5 bis etwa 125 Mikron auf, vorzugsweise eine Größe von etwa 120 Maschen (etwa 125 Mikron) bis 300 Maschen (etwa 50 Mikron).

Die angegebene Maschengröße bezieht sich dabei auf die US-Standardreihe.

Erfindungsgemäß können dabei einzelne Rohre beschichtet werden oder Rohre, die in Bündeln oder in Form von sogenannten Rohrpaneele vorliegen.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung können dabei bekannte Flammenbeschichtungs- oder Flammensprühvorrichtungen verwendet werden, wie sie beispielsweise aus den US-PS 3 226 028, 3 262 644 und 3 273 800 bekannt sind. Als besonders vorteilhafte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung hat sich beispielsweise ein Düsenbrenner des aus der US-PS 3 620 454 bekannten Typs erwiesen.

Ein solcher Düsenbrenner hat sich insbesondere dann als vorteilhaft erwiesen, wenn die pulverförmige Beschichtungsmasse zunächst auf das Rohr oder die Rohre aufgesprüht wird, worauf die Fusion oder das Zusammenschmelzen erfolgt. Die in den zuerst erwähnten drei Patenten beschriebenen Flammenbeschichtungs- oder Flammensprühvorrichtungen eignen sich insbesondere für den Fall, in dem ein gleichzeitiges Aufsprühen und Zusammenschmelzen der Beschichtungsmasse erfolgt.

In vorteilhafter Weise kann somit die Beschichtungsmasse auf ein vorerhitztes Rohr oder auf vorerhitzte Rohre, z.B. in Form von integrierten Rohrpaneelen durch Flammenbeschichtung aufgebracht werden, worauf die aufgebrachte Beschichtungsmasse anschliessend der Einwirkung der Flamme eines Sauerstoff-Acetylenbrenners ausgesetzt wird, wodurch die Beschichtungsmasse auf dem Rohr oder den Rohren verschmolzen oder zusammengeschmolzen wird. Andererseits kann das Zusammenschmelzen der Beschichtungsmasse auch dadurch erfolgen, daß das beschichtete Rohr oder die beschichteten Rohre durch einen mit Gas befeuerten Aufschmelz- oder Fusionsofen geführt werden.

Die zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung verwendbaren



Rohre können aus den verschiedensten üblichen bekannten Stahlsorten bestehen, beispielsweise Flußstahl, niedrig gekohltem Stahl, unberuhigtem Stahl, Stahl mit geringem Siliciumgehalt und dergleichen. Die Zusammensetzung der Stähle für Kocher- und Heizkesselrohre braucht nicht näher erläutert werden, da sie bekannt ist. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf das ASM Metals Handbook, 8. Ausgabe (1961), Band 1, Seite 264.

Versuche haben gezeigt, daß Schutzschichten einer Stärke von etwa 0,0254 cm zu einer mindestens vierfachen Verlängerung der Lebensdauer der Rohre führen.

Ganz allgemein hat sich gezeigt, daß vorteilhafte Ergebnisse dann erhalten werden, wenn die Beschichtungstärke bei etwa 0,0127 bis 0,178 cm liegt, beispielsweise bei 0,0254 bis 0,0889 cm, insbesondere bei etwa 0,0254 bis 0,0508 cm. Die aufgetragenen Schutzschichten bestehen dabei aus einer Matrix eines hohen Korrosionswiderstandes mit hierin dispergierten Teilchen der hitzebeständigen Komponente, beispielsweise Teilchen von Wolframcarbid.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Abschnitt eines Kesselrohres 10 handelt es sich um ein solches mit einer aufgeschmolzenen (fused) Schicht 11 aus einer selbstgehenden Matrix auf Basis einer Nickellegierung, die Teilchen aus gegossenem Wolframcarbid enthält, wobei der Gehalt an Wolframcarbidteilchen in vorteilhafter Weise bei etwa 60 Gew.-% liegt, während der Anteil der Matrix bei etwa 40 Gew.-% liegt. In vorteilhafter Weise kann die Matrixlegierung etwa 7 Gew.-% Cr, 4,5 Gew.-% Si, 2,9 Gew.-% B und 3 Gew.-% Fe enthalten, wobei der Rest aus Nickel besteht.

Bei dem in Fig. 2 dargestellten Rohrabschnitt 12 handelt es sich um einen Abschnitt eines sandgestrahlten Rohres, das für die Sprühbeschichtung vorbereitet ist. Das Rohr weist zwei diametrisch einander gegenüberliegende Rippen 13 und 14 auf, welche die Herstellung von sogenannten Rohrpaneelen ermöglichen, und zwar durch Zusammenbringen einer Reihe von Rohren 12 und Verschweißen der-

selben an ihren Rippen. Aus derartigen Panelen können dann die sogenannten "skirts" hergestellt werden, die im Rahmen der beschriebenen Stahlerzeugungsverfahren eingesetzt werden können.

Aus Fig. 3 ergibt sich der Aufbau einer nach dem Verfahren der Erfindung erzeugten Schutzschicht in 200-facher Vergrößerung. Das Rohr 15 weist dabei die Schutzschicht 16 auf, die Teilchen der hitzebeständigen Komponente 17 aufweist, beispielsweise Wolframcarbidteilchen einer Größe von durchschnittlich beispielsweise 25 bis 75 Mikron, die in der Matrix 18 dispergiert sind, beispielsweise einer Matrix aus einer Nickellegierung.

Das Verfahren der Erfindung eignet sich zur Verlängerung der Lebensdauer von Leitungsrohren des verschiedensten Typs. Von besonderer Bedeutung ist das Verfahren der Erfindung für die Beschichtung von industriell verwendeten Stahlrohren oder Leitungen für Kessel des verschiedensten Typs, Kocher, Wärmeaustauscher, Regenerierungs- und Rückgewinnungssysteme (recovery systems), Kühlsysteme und andere Systeme, in denen die Oberflächen der Rohre korrosiv wirkenden Einflüssen und/oder erosiv wirkenden Einflüssen bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden.

Typische, nach dem Verfahren der Erfindung zu schützende Rohre weisen beispielsweise einen äußeren Durchmesser von etwa 3,8 cm auf. Der innere Durchmesser kann beispielsweise bei etwa 2,69 bis 2,77, beispielsweise bei 2,74 bis 2,768 liegen. Andererseits können die Wandstärken der Rohre in vorteilhafter Weise beispielsweise bei 0,508 bis 0,5334 cm liegen. Die Länge der Rohre kann sehr verschieden sein, beispielsweise bis zu etwa 9,753 m betragen.

Die Rohre können nach üblichen bekannten Methoden gereinigt werden, beispielsweise durch Sandbestrahlung. Vorzugsweise erfolgt eine Bestrahlung mit groben Hartgußeisenteilchen, beispielsweise mit Teilchen einer Teilchengröße von +100 Maschen.

Das Verschweißen von Rohren mit Seitenrippen des beispielsweise in Fig. 2 dargestellten Typs kann durch übliche bekannte Lichtbogenverschweißung erfolgen. Derartige Schweißverfahren werden beispielsweise näher beschrieben in dem Metals Handbook, 8. Ausgabe (1971), Band 6, Seiten 46 bis 77. Nach diesem Verfahren lassen sich besonders vorteilhafte fehlerfreie Rohrpaneele für die Herstellung sogenannter "skirts" herstellen.

Diesbezüglich sei auf die Fig. 4 und 5 verwiesen, in denen eine Methode der Sprühbeschichtung von Rohrpaneelen dargestellt ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

#### Beispiel 1

Ein Kesselrohr aus Fluß-Stahl wurde in eine Vorrichtung eingespannt, in der es gedreht werden konnte. Das Rohr wurde dann mit Hartgußeisenspänen einer Teilchengröße von +100 Maschen gemäß US Standard bestrahlt, während sich das Rohr mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 Umdrehungen/Minute drehte. Daraufhin wurde das Rohr durch Aufblasen von trockener Luft von anhaftenden Teilchen gesäubert. Das Rohr hatte einen äußeren Durchmesser von 3,81 cm, eine Wandstärke von 0,508 bis 0,533 cm und eine Länge von 9,75 m.

Ein Ende des Rohres wurde dann in eine Einspannvorrichtung eingespannt, während das andere Ende von einem Stützglied festgehalten wurde. Das Rohr wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 Umdrehungen pro Minute gedreht. Das Rohr wurde zunächst vorerhitzt, worauf eine pulverförmige Beschichtungsmasse unter Verwendung einer Sprühbeschichtungsvorrichtung des in Fig. 6 dargestellten Typs aufgesprüht wurde.

Die pulverförmige Beschichtungsmasse bestand aus einer Mischung aus 60 Gew.-% Wolframcarbid einer Teilchengröße von etwa 37 bis 105 Mikron und 40 Gew.-% Legierungsteilchen, die zu maximal 10%

aus Teilchen einer Größe von +140 Maschen, zu 35 bis 55 % aus Teilchen einer Größe von -325 Maschen und zum Rest aus Teilchen von +325 Maschen bestanden.

Die die Matrix bildenden Metallteilchen bestanden aus einer Nickellegierung mit etwa 7 Gew.-% Chrom, 4,5 Gew.-% Silicium, 2,9 Gew.-% Bor und 6 Gew.-% Eisen (Rest Nickel).

Nachdem das Rohr zunächst auf eine Temperatur von 204 bis 288 °C aufgeheizt worden war, wurde die Beschichtungsmasse unter Verwendung einer Vorrichtung des in Fig. 6 dargestellten Typs, die näher in der US-PS 3 620 454 beschrieben wird, besprüht.

Der in Fig. 6 dargestellte Düsenbrenner, der sich auch zur Beschichtung von Rohrpaneele, wie in Fig. 4 und 5 dargestellt, eignet, ist so ausgebildet, daß die Beschichtungsmassen durch ihre Schwerkraft direkt der Flamme zugeführt wird, die aus der Brennerdüse austritt.

Der Düsenbrenner 25 weist ein Gehäuse in Form eines 5-seitigen Polygons auf, wobei die Seite 27 des Polygons zum Festhalten dient. Das Gehäuse weist des weiteren des Unterteil 28 auf sowie das Teil 29 für die Zufuhr der Beschichtungsmasse und den Ober- teil 30. Das Gehäuse 26 ist ferner mit einer Zufuhreinrichtung 31 für die pulverförmige Beschichtungsmasse ausgerüstet und einem Brenner- teil 32 mit der Düse 33.

Der obere Teil 30 weist eine Fassung 34 auf, in die eine fragmentarisch dargestellte Zufuhrleitung 35 eingepaßt werden kann, durch welche die Beschichtungsmasse eingespeist wird. Die Vorrichtung weist des weiteren eine Dosierungsvorrichtung auf, durch welche die Zufuhr der Beschichtungsmasse gesteuert wird. Sie besteht aus einer Einlaufplatte 36, die gleitbar in einem Einschnitt 37 montiert ist, der sich in den oberen Teil 30 des Gehäuses unterhalb der Fassung 34 befindet. Die Einlaufplatte 36 weist einen Griff oder eine Blocktaste 38 auf, welche nach oben aus

dem Gehäuse herausragt und ein Verschieben der Einlaufplatte 36 ermöglicht.

Die pulverförmige Beschichtungsmasse fließt auf Grund ihrer Schwerkraft durch runde Öffnungen, welche für verschiedene Legierungspulver eine Größe von etwa 0,190 bis 0,305 cm haben können, wobei der Fluß des Pulvers bei einer Maschengröße von -50 bis +300 Maschen praktisch konstant gehalten werden kann.

Um die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit einzustellen, wird die Einlaufplatte 36 selektiv mit der Öffnung 39 ausgerichtet, so daß die Beschichtungsmasse mit bestimmter Strömungsgeschwindigkeit durch die Öffnung 39 und die Leitung 40 in den Spritzeinsatz 41 gelangen kann. Der Einsatz 41 besteht im wesentlichen aus einem Gehäuse 42 mit einem Spritzrohr 43 mit einer Hohlzylinder 44 mit einem zentrischen Kern, der gleitbar und teleskopartig in dem Spritzrohr 43 geführt wird und direkt mit der Zufuhrleitung 40 für die Beschichtungsmasse in Verbindung steht, so daß die Beschichtungsmasse direkt durch Schwerkraft durch das Spritzrohr 43 dem Austrittsende 45 zugeführt wird.

Ein Teil der äußeren Oberfläche des Spritzrohres 43 weist Indexglieder oder Rillen 46 auf, welche über eine Einstellvorrichtung 47 eine richtige Einstellung des Rohres 43 bezüglich der Düse 33 ermöglichen. Die Einstellvorrichtung 47 besteht im wesentlichen aus einem Haltestift 48, der normalerweise durch die Feder 49 gegen eine der Rillen 46 drückt. Der Haltestift 48 läßt sich durch den Bügel 50 betätigen. Durch Drücken des Bügels 50 wird somit der Haltestift aus dem Kontakt mit einer der Rillen 46 gelöst, so daß das Spritzrohr 43 in die richtige Position geschoben werden kann.

Der Brennerteil 32 sitzt an einem verschiebbaren Halteteil 51, das längs einer Schiene 52 am Unterteil des Gehäuses 26 verschoben werden kann. Die Feststellung des Brennteiles erfolgt dabei mittels eines Feststellstiftes 51a. Das Gaszufuhrrohr 53 sitzt

fest auf dem Teil 51, wobei das eine Ende des Rohres ein Verbindungsstück 54 aufweist, durch welches Sauerstoff- und Acetylenflaschen angeschlossen werden können.

Bei Betrieb der Vorrichtung fließt somit Beschichtungsmasse durch das Rohr 43, tritt aus dem Ende 45 des Rohres aus und gelangt in die Flamme, die aus der Düse 33 austritt.

Die pulverförmige Beschichtungsmasse wurde auf das Rohr in einer Menge von etwa 113,4 g auf eine Rohrlänge von 0,3048 m bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von etwa einer halben Stunde pro 9,144 m Rohr aufgebracht. Pro Rohr wurden somit etwa 3,40 kg Beschichtungsmasse verbraucht.

In vorteilhafter Weise kann dabei die Beschichtungsvorrichtung in einem Schlitten oder Wagen montiert sein, der sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,30 m pro Minute in Längsrichtung des Rohres bewegt.

Das Rohr wurde in einer Schichtstärke von etwa 0,040 cm beschichtet. Hierdurch wurde nach dem Zusammenschmelzen eine Schicht einer Schichtstärke von ungefähr 0,0254 cm erzielt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der in Fig. 6 dargestellte Brenner durch einen Hochtemperatur-Fusionsbrenner, d.h. einen Sauerstoff-Acetylenbrenner, ersetzt. Zum Zusammenschmelzen der aufgespritzten Beschichtungsmasse wurde der Brenner so eingestellt, daß die Düse oder der Kopf in einem Winkel von  $45^{\circ}$  in Richtung der Bewegungsbahn des zum Halten des Brenners verwendeten Schlittens eingestellt wurde und einen Abstand von etwa 2,54 cm vom Rohr hatte. Die Drehgeschwindigkeit des Rohres wurde auf 80 Umdrehungen pro Minute vermindert. Der Schlitten bewegte sich mit einer Geschwindigkeit von 3 Minuten pro 0,30 m.

Das Zusammenschmelzen oder der Fusionsprozess kann dadurch beschleunigt werden, daß zwei Schlitten oder Wagen, jeweils mit einem Brenner ausgerüstet, verwendet werden.

Die aufgesprühte Beschichtungsmasse wurde auf eine Temperatur oberhalb des Schmelz- oder Fusionspunktes erhitzt und danach abkühlen gelassen, bis das beobachtete rote Glimmen verschwand (unterhalb  $538^{\circ}\text{C}$ ).

Daraufhin wurde das Rohr mittels einer Winde in ein Kühlgestell überführt. Die Beschichtungstärke schrumpfte von einer Stärke nach der Sprühbeschichtung von etwa 0,040 cm auf etwa 0,025 cm, und zwar auf Grund der Reduktion der Porosität.

Das hergestellte Rohr wurde dann mit anderen beschichteten Rohren zur Herstellung eines "skirt" verwendet.

#### Beispiel 2

Unter Verwendung von Kesselrohren eines äußeren Durchmessers von 3,8 cm des in Fig. 2 dargestellten Typs wurde eine Rohrpaneele hergestellt. Zu diesem Zweck wurden 3,05 m lange Rohre an den Rippen miteinander verschweißt, so daß eine Rohrpaneele einer Breite von 1,52 m und einer Länge von 3,05 m, wie sie in Fig. 4 dargestellt ist, erhalten wurde. Die Paneele wurde dann sandgestrahlt und sauber geblasen.

Gemäß Fig. 4 wird die Rohrpaneele 60 in einem Winkel von etwa 15 bis  $20^{\circ}$  zur Horizontalen gehalten und durch Heizelemente 61 erhitzt. Beispielsweise kann die Rohrpaneele auf eine Temperatur von etwa 204 bis  $232^{\circ}\text{C}$  vorerhitzt werden.

Fig. 5 ist ein teilweise Schnitt durch eine Rohrpaneele aus an ihren Rippen zusammengeschweißten Rohren mit Schweißnähten 62 zwischen den einzelnen Rohren.

Die Beschichtung der Rohrpaneele 60 erfolgt, wie in Fig. 4 dargestellt ist, mittels eines Düsenbrenners 63 des in Fig. 6 dargestellten Typs.

Wie sich aus Fig. 4 ergibt, dient zur Einspeisung der Beschich-

tungsmasse in den Brenner eine flexible Zufuhrleitung 64, die an die Fassung 65 des Brenners angeschlossen ist. Die Beschichtungsmasse gelangt dabei durch ihre Schwerkraft von einem nicht dargestellten Vorratsbehälter in die flexible Zufuhrleitung 64.

Der Brenner wurde in einem Winkel von  $45^{\circ}$  auf die Rohrpaneele gerichtet. In vorteilhafter Weise kann der Brenner dabei auf einem Schlitten oder Wagen montiert sein, der auf einer Schiene verfahrbar ist, so daß der Brenner über die gesamte Länge der Paneele bewegbar ist.

Wie in Fig. 5 dargestellt, können dabei in vorteilhafter Weise zwei Brenner auf die Paneele gerichtet werden, und zwar in Winkeln von  $30$  bis  $45^{\circ}$ , wobei die Düsen der Brenner, wie in Fig. 5 dargestellt, einen Abstand von z.B.  $20,32$  cm von der Rohroberfläche haben können.

Rohrpaneele wurden mit der in Beispiel 1 beschriebenen Beschichtungsmasse besprüht, bis die gesamten Paneele eine Beschichtung 60a (Fig. 5) aufwiesen. Die Geschwindigkeit, mit der die Brenner bewegt wurden, lag bei etwa  $0,609$  bis  $0,91$  m/Minute. Die durch das Aufsprühen der Beschichtungsmasse erzeugte Dicke der aufgetragenen Schichten war so groß, daß nach dem Zusammenschmelzen der Beschichtung eine Schichtstärke von mindestens  $0,0254$  cm erreicht wurde.

Nach dem Aufsprühen der Beschichtungsmasse wurden die Paneele auf einen Tisch vor einem mit Propangas oder einem anderen Gas befeuerten Ofen gefahren, in dem Temperaturen von etwa  $^{\circ}\text{C}$  erzeugt werden konnten. Die Paneele wurden dann auf Träger durch den Ofen gefahren. Nach beendetem Zusammenschmelzen oder beendeter Fusion der aufgetragenen Beschichtung wurden die Paneele in einen Kühlraum gefahren. Danach wurden die Rohrpaneele gesäubert und gegebenenfalls nach Durchführung einer sogenannten finishing Operation zu einer "skirt"-Schlange verarbeitet.



Die gemäß Beispiel 1 hergestellten Rohre und die gemäß Beispiel 2 hergestellten Rohrpaneele wurden inspiziert und, falls erforderlich, mit einem Sprühpulver abgezogen, worauf nach den aus den US-PS 3 190 560, 3 226 028 und 3 262 644 bekannten Verfahren untersucht wurden.

Anstelle der beschriebenen Matrixlegierungen auf Nickelbasis können mit gleichem Erfolg andere Legierungen der beschriebenen Typen verwendet werden.

Eine vorteilhafte Kupferlegierung, die als Matrix verwendet werden kann, besteht beispielsweise zu 27 Gew.-% aus Kupfer, 4 Gew.-% aus Silicium, 1 Gew.-% aus Bor, bis zu 1 Gew.-% aus Chrom, bis zu 1,5 Gew.-% aus Eisen und zum Rest im wesentlichen aus Nickel.

Eine vorteilhafte Kobaltlegierung, die als Matrix verwendet werden kann, besteht beispielsweise zu 1,5 Gew.-% aus Kohlenstoff, 1,5 Gew.-% Bor, 1 Gew.-% Silicium, 4 Gew.-% Wolfram, 25 Gew.-% Chrom, 30 Gew.-% Nickel und zum Rest aus Kobalt.

In vorteilhafter Weise können Pulver aus diesen Legierungen mit 10 bis 70 Gew.-% der hitzebeständigen Komponente vermischt werden, in besonders vorteilhafter Weise mit 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere mit Wolframcarbid.

Als besonders vorteilhaft hat es sich in der Regel erwiesen, wenn die Teilchen der die Matrix bildenden Legierung eine Größe von etwa 125 Maschen bis etwa 400 Maschen aufweisen, d.h. etwa 125 bis 30 Mikron, und wenn ferner die Teilchen der hitzebeständigen Komponente eine Größe von etwa 5 bis 125 Mikron, vorzugsweise 50 bis 125 Mikron (etwa 300 Maschen bis 120 Maschen) aufweisen.

Die durch Zusammenschmelzen oder Zusammensintern erzeugten Schichten können in vorteilhafter Weise eine Dicke von etwa 0,0127 bis 0,178 cm, insbesondere von etwa 0,0254 bis 0,089 und ganz spe-

2613588

-19-

ziell von etwa 0,0254 bis 0,0508 cm aufweisen. Im Falle von Schichtstärken unterhalb 0,0381 oder 0,0254 cm soll die Korngröße der hitzebeständigen Komponente, beispielsweise Wolframcarbid, vorzugsweise nicht mehr als die Hälfte der Schichtdicke ausmachen.

-. -

609843/1209

-18-

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer von Leitungsrohren von Heizkesseln, Kochern, Wärmeaustauschern, Kühlsystemen und dergleichen durch Aufbringen einer äußeren Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Leitungsrohre einen Überzug aus einem Material aufträgt, das besteht a) zu 10 bis 70 Gew.-% aus einem hitzebeständigen Carbid des Wolframs, Siliciums, Vanadiums, Titans, Bors, Chroms oder Molybdäns, einem hitzebeständigen Borid des Chroms, Wolframs, Molybdäns, Tantals oder Vanadins, einem hitzebeständigen Silicid des Bors, Molybdäns oder Columbiums oder einem hitzebeständigen Nitrid des Siliciums, Bors oder Titans, das in b) 90 bis 30 Gew.-% einer Matrix bestehend aus einer Legierung auf Nickel-, Nickel-Kupfer-, Eisen- oder Kobaltbasis, die 0,5 bis 6 Gew.-% Silicium und/oder 0,5 bis 5,0 Gew.-% Bor enthält, dispergiert ist, und daß man den Überzug auf den Leitungsrohren unter Ausbildung einer Schutzschicht zusammenschmilzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Leitungsrohre einen Überzug aus einem Material aufträgt, dessen Matrix aus einer der folgenden Legierungen besteht:
  - a) einer Nickellegierung mit 0,5 bis 1,10, insbesondere 1,0 Gew.-% C, 3 bis 6 Gew.-% Si, 3 bis 4 Gew.-% B, 6 bis 17 Gew.-% Cr und bis zu 5 Gew.-% Fe;
  - b) einer Nickellegierung mit 0,01 bis 0,1 Gew.-% C, 2 bis 5 Gew.-% Si, 1 bis 3 Gew.-% B und bis zu 2 Gew.-% Fe;
  - c) einer Nickellegierung mit bis zu 0,2 Gew.-% C, 2 bis 6 Gew.-% Si, 0,5 bis 2 Gew.-% B, bis zu 1 Gew.-% Cr, bis zu 1,5 Gew.-% Fe und 10 bis 40 Gew.-% Cu; oder
  - d) einer Kobaltlegierung mit 0,6 bis 3 Gew.-% C, 0,3 bis 2 Gew.-% Si, bis zu 3 Gew.-% B, 20 bis 35 Gew.-% Cr, 4 bis 14 Gew.-% W, bis zu 3 Gew.-% Fe und bis zu 5 Gew.-% Ni.

609843/1209

- 11 -

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Überzug nach dem Flammenbeschichtungsverfahren erzeugt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung des Überzuges von einer Masse ausgeht, die zu 40 bis 60 Gew.-% aus der hitzebeständigen Komponente und zu 60 bis 40 Gew.-% aus der Matrixkomponente besteht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als hitzebeständige Komponente Wolframcarbid verwendet.
6. Weitere Ausgestaltung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Überzug auf einer Panele von längsseitig miteinander verschweißten Rohren aufbringt.
7. Leitungsrohr für Heizungskessel, Wärmeaustauscher, Kocher, Kühlsysteme und dergleichen, das außen mit einer vor Korrosionen und/oder Erosionen schützenden Schutzschicht bedeckt ist, gegebenenfalls in Form einer aus mehreren zusammengeschweißten Rohren bestehenden Rohrpanele, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schutzschicht aufweist, die besteht zu:
  - a) 10 bis 70 Gew.-% mindestens einer hitzebeständigen Komponente, bestehend aus einem Carbid des Wolframs, Siliciums, Vanadins, Titans, Bors, Chroms oder Molybdäns; einem Nitrit des Siliciums, Bors oder Titans; einem Borid des Chroms, Wolframs, Molybdäns, Tantals oder Vanadiums oder einem Silicid des Bors, Molybdäns oder Columbiums, und
  - b) 90 bis 30 Gew.-% einer Matrix, bestehend aus einer Legierung einer der im folgenden angegebenen Zusammensetzungen:
    - (a) 0,5 bis 1,10 Gew.-% C, 3 bis 6 Gew.-% Si, 3 bis 4 Gew.-% B, 6 bis 17 Gew.-% Cr, bis zu 5 Gew.-% Fe und zum Rest aus Nickel;

- (b) 0,01 bis 0,1 Gew.-% C, 2 bis 5 Gew.-% Si, 1 bis 3 Gew.-% B, bis zu 2 Gew.-% Fe und zum Rest aus Nickel;
- (c) bis zu 0,2 Gew.-% aus C, 2 bis 6 Gew.-% Si, 0,5 bis 2 Gew.-% B, bis zu 1 Gew.-% Cr, bis zu 1,5 Gew.-% Fe, 20 bis 40 Gew.-% Cu und zum Rest aus Nickel oder
- (d) 0,6 bis 3 Gew.-% C, 0,3 bis 2 Gew.-% Si, bis zu 3 Gew.-% B, 20 bis 35 Gew.-% Ca, 4 bis 14 Gew.-% W, bis zu 3 Gew.-% Fe und bis zu 5 Gew.-% Ni und zum Rest aus Kobalt.

-. -

<sup>24</sup>  
Leerseite

- 93 -

2613588

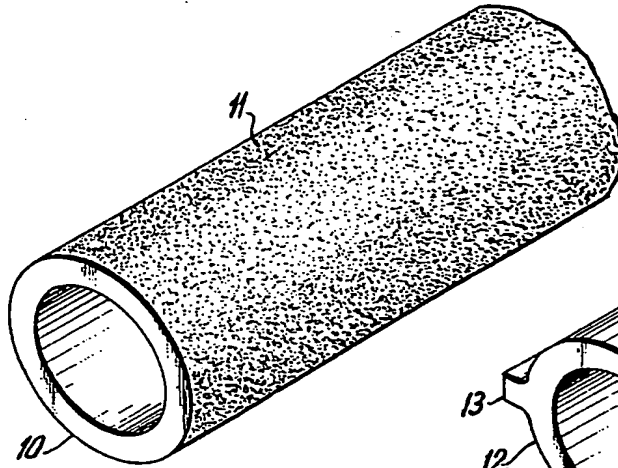


FIG. 1

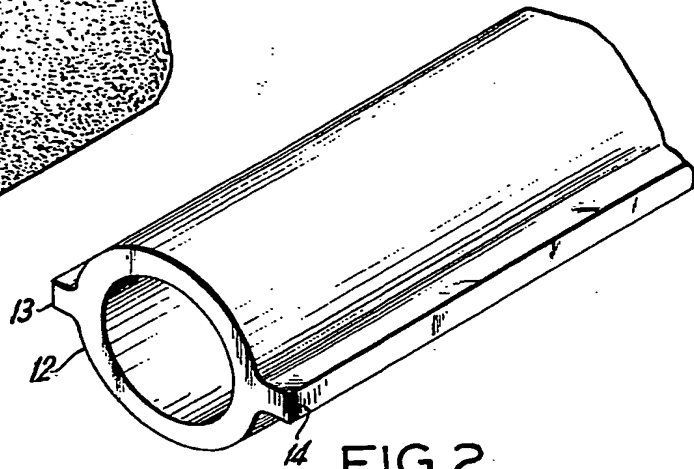
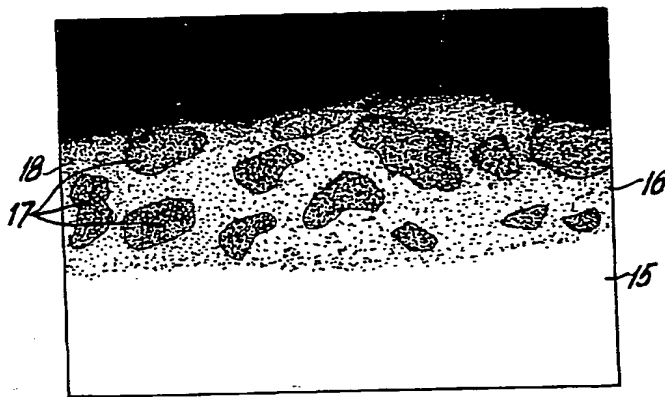


FIG. 2



X200

FIG. 3

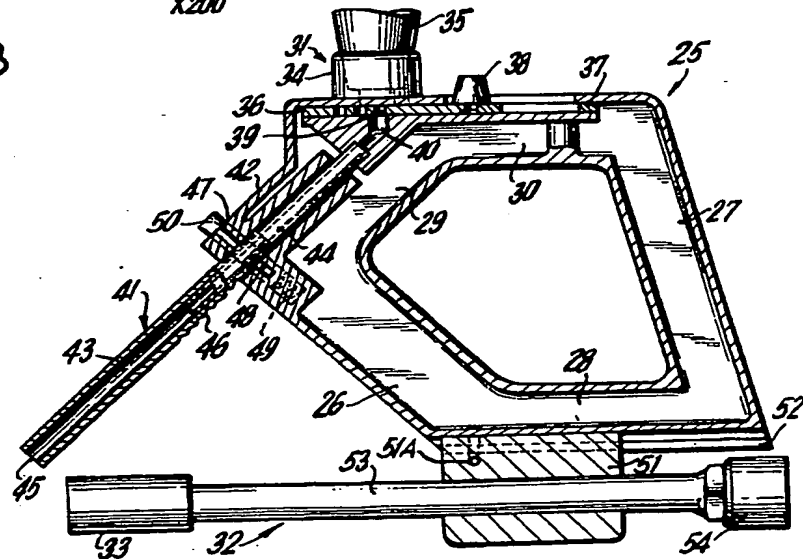


FIG. 6

609843/1209

2613588

22.

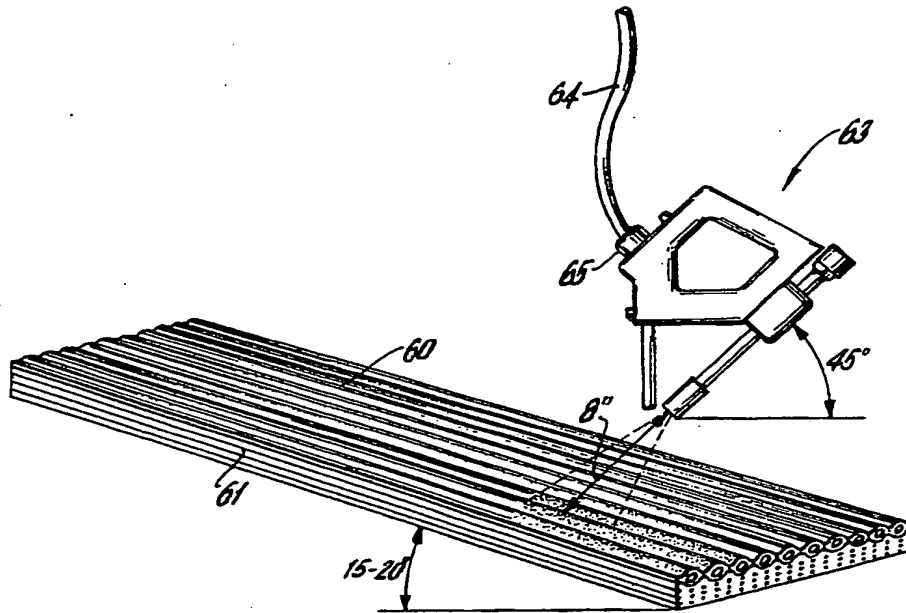


FIG. 4

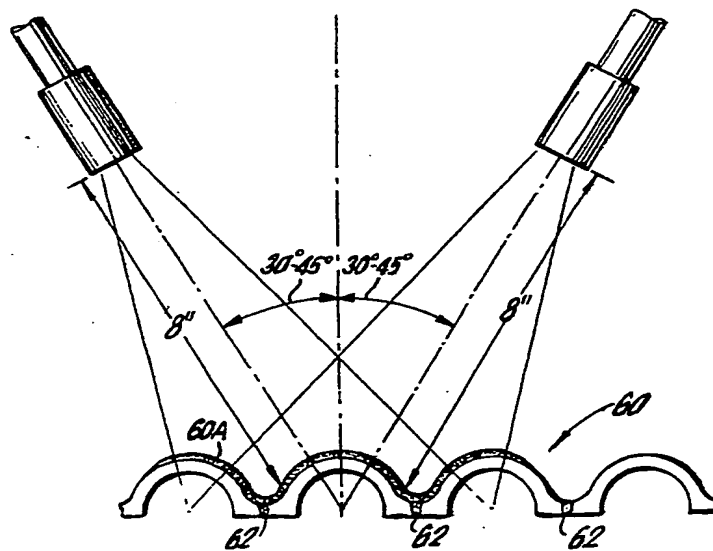


FIG. 5

609843/1209